

30.08.2004

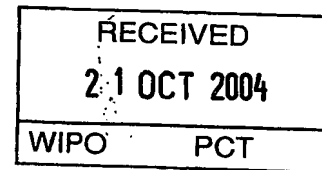
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 5 0 8 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 5 0 8 7 ]



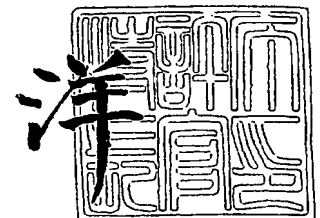
出 願 人            旭有機材工業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月   7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 1034039

【提出日】 平成15年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 61/04  
C08L 3/20  
C08L 7/08

【発明の名称】 フェノール樹脂組成物

【請求項の数】 4

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭  
有機材工業株式会社 愛知工場内  
【氏名】 松本 泰宏

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭  
有機材工業株式会社 愛知工場内  
【氏名】 稲富 茂樹

【特許出願人】  
【識別番号】 000117102  
【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100099759  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青木 篤  
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】  
【識別番号】 100077517  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100111903

【弁理士】

【氏名又は名称】 永坂 友康

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723513

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フェノール樹脂と平均粒子径（短径）が 100 nm 以下のベーマイトとを含有することを特徴とするフェノール樹脂組成物。

【請求項 2】 ベーマイトの平均粒子径（短径）が 5～50 nm であることを特徴とする請求項 1 記載のフェノール樹脂組成物。

【請求項 3】 ベーマイトのアスペクト比が 1～100 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフェノール樹脂組成物。

【請求項 4】 さらに充填材としてアルミナ系化合物を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のフェノール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、フェノール樹脂組成物は、耐熱性や機械的強度、寸法安定性などに優れていることから、電気電子部品や自動車用部品等に用いられている。こうした分野では、部品自体の発熱や高温雰囲気での使用によって性能が低下するという問題があり、材料の熱伝導率を高くすることが求められていた。

【0003】

こうした問題に対し、充填材としてグラファイトやカーボン繊維を用いることで材料の熱伝導率を向上させるという方法が検討されていたが、これらの基材は導電性を有するため絶縁抵抗が大幅に低下してしまい電気電子部品には適用しにくいという問題があった。また、シリカ粉末やアルミナ粉末等の熱伝導率の高い基材を用いる場合もあったが、熱伝導率を高めるためにこれらの基材を多量に配合する必要がある、機械的強度が低下するという問題もあった。（特許文献 1）

## 【0004】

## 【特許文献1】

特開 2002-220507

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、フェノール樹脂に対して特定の粒子径を有するベーマイトを配合することによって熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物が得られることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね本発明を完成するに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂と平均粒子径が100nm以下のベーマイトを含有することを特徴とする。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明においては、フェノール樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂あるいはレゾール型フェノール樹脂が用いられ、これらはそれぞれ単独でもよくまた併用してもよい。なかでもノボラック型フェノール樹脂が好適に用いられ、この場合には硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンがノボラック樹脂100質量部に対し5～40質量部程度配合される。

## 【0009】

本発明において用いられるベーマイトは、一般式 $AlO(OH)$ で表される水酸化酸化アルミニウムを少なくとも90%以上含有した無機化合物である。本発明においては、ベーマイトの平均粒子径（短径）が100nm以下という微細なものが用いられ、好ましくは1～100nm、さらに好ましくは5～50nm、最も好ましくは10～20nmである。また、ベーマイトの形状は特に限定はされず、

球状、板状、針状、円筒状、無定形など種々の形状のものが用いられるが、入手のしやすさや機械的強度の向上といった観点から針状もしくは円筒状のものが好ましく、さらに、アスペクト比  $\{=\text{平均粒子径（長径）} / \text{平均粒子径（短径）}\}$  が1～100であることが好ましく、さらに、好ましくは5～50のものが用いられる。尚、本発明においては、このようなナノメートル以下の微細なサイズを有するペーマイトを以下「ナノアルミナ」と呼ぶこととする。

#### 【0010】

本発明におけるナノアルミナの配合量は、フェノール樹脂組成物の要求物性や用途に応じて適宜決められるが、フェノール樹脂100質量部に対して1～150質量部配合されることが好ましく、さらに好ましくは5～100質量部である。1質量部より少ないと機械的強度や熱伝導性といった性能が十分に発現されず、150質量部より多くなると、流動性が低下し成形しにくくなるため好ましくない。

#### 【0011】

本発明のフェノール樹脂組成物には、さらに目的に応じて無機充填材や有機充填材など種々の充填材が配合される。

#### 【0012】

無機充填材としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、パーライト、シラスバルーン、けいそう土、アルミナ系化合物、ケイ酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウム繊維などが挙げられる。また、有機充填材としては、木粉、合板粉、熱硬化性樹脂硬化物粉末、アラミド繊維、粉碎布、パルプ、ゴム、カシューダスト等が挙げられる。

#### 【0013】

これらの中でも、本発明においてはアルミナ系化合物が好ましい。アルミナ系化合物としては、アルミナをはじめとして、カオリン、クレー、マイカ、ホウ酸アルミニウム、バーミキュライト、ス멕タイト等の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分を含有するものが挙げられ、アルミナが特に好ましい。

#### 【0014】

これらの充填材の配合量は特に限定はされないが、フェノール樹脂 100 質量部に対して 10～500 質量部を配合することが好ましく、さらに好ましくは 100～400 質量部である。

#### 【0015】

また、本発明においては、必要に応じて他の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を併用することができる。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の汎用プラスチック、ポリアミド、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

また、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド、尿素樹脂、メラミン含有樹脂、ポリウレタン等が挙げられる。

#### 【0016】

また、本発明のフェノール樹脂組成物には、所望により従来のフェノール樹脂組成物において用いられている各種添加剤、例えば、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛のような離型剤もしくは滑剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系の光安定剤、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランやアミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤、およびカーボンブラック等の着色剤などを添加することができる。

#### 【0017】

本発明のフェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂とナノアルミナ及び目的に応じた充填材、添加剤等を配合したものを加圧ニーダー、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、ミキシング熱ロール等で加熱混練した後、粉碎あるいはペレット化することによって製造することができる。特に、本発明においては、フェノール樹脂組成物の物性を十分に発現させるために、あらかじめ溶融したフェノール樹

脂にナノアルミナを添加するか、あるいはフェノール樹脂とナノアルミナを混合した後溶融するなどの方法によってナノアルミナを均一に分散させた後、充填材や添加剤を配合して加熱混練することが好ましい。こうして得られたフェノール樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形など各種の成形方法を用いて所望の成形品を製造することができる。

#### 【0018】

本発明のフェノール樹脂組成物が優れた熱伝導性や機械的強度を発現する理由は定かではないが、フェノール樹脂とナノアルミナが溶融混合もしくは加熱混練されることによってナノアルミナが樹脂組成物中に均一に分散され、さらに一部のナノアルミナがフェノール樹脂のフェノール水酸基と化学結合し、特にアルミナ系の無機充填材を配合した場合に、ナノアルミナとアルミナがカップリング剤的な相互作用を及ぼす状態になっているためではないかと推測される。

#### 【0019】

##### 【実施例】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られたフェノール樹脂組成物の性能は以下に示す方法に従って評価した。

#### 【0020】

##### (1) 熱伝導率

プローブ法によって測定した。

##### (2) 曲げ強度、曲げ弾性率

JISK6911に準拠し、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。

#### 【0021】

##### 実施例1

ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業（株）製、CP504）100質量部を180℃に加熱して溶融状態としたところに、ベーマイト（サンゴバン社製CAM9010、平均粒子径（短径）10nm、平均粒子径（長径）90nm、アスペクト比9）5.4質量部を添加し2時間溶融混合した後、さらにアルミナ（日本軽金属（株）製A-21、平均粒子径80μm）362質量部、ヘキサ

メチレンテトラミン 10 質量部、ステアリン酸 1 質量部を配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉碎してフェノール樹脂組成物を得た。

#### 【0022】

得られた樹脂組成物を、金型温度 180℃、硬化時間 15 分、型締め圧力 5 t の成形条件で圧縮成形し、JIS 曲げ試験片 (80×10×4 mm) を得た。

#### 【0023】

さらに得られた試験片について 200℃×8 時間のアフターキュアを行い、熱伝導率、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

#### 【0024】

##### 実施例 2

配合割合を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し試験片を得た後、性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0025】

##### 実施例 3

ノボラック型フェノール樹脂 (旭有機材工業 (株) 製、CP504) 100 質量部、ペーマイト {サンゴバン社製、CAM9010、平均粒子径 (短径) 10 nm、平均粒子径 (長径) 90 nm、アスペクト比 9} 13.6 質量部、アルミナ (日本軽金属 (株) 製、A-21、平均粒子径 80 μm) 352 質量部、ヘキサメチレンテトラミン 10 質量部、ステアリン酸 1 質量部を配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉碎してフェノール樹脂組成物を得た。その後、実施例 1 と同様にして試験片を作成し性能を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0026】

##### 実施例 4～6

表 1 に示すような割合で配合した以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物及び試験片を得、性能を評価した。結果を表 1 に示す。尚、表中のベンジルエーテル型レゾール樹脂は旭有機材工業 (株) 製 CP701 改、アンモニアレゾール樹脂は旭有機材工業 (株) 製 SP456A、アルミナ (平均粒子径 4 μm) は住友化学工業 (株) 製 AM-21 を用いた。

#### 【0027】

## 比較例 1～3

表 1 に示すような割合で配合した以外は実施例 3 と同様にして樹脂組成物及び試験片を得、性能を評価した。結果を表 1 に示す。なお、比較例 2 では、ペーナイトとして、河合石灰工業（株）製セラシュール BMB {平均粒子径（短径）1  $\mu$ m、アスペクト比 2} を用いた。比較例 1 および 2 では、ペーナイトを用いなかった。また、比較例 3 においては、ガラス繊維として、セントラル硝子（株）製チョップドストランド ECS 03-167S を用いた。

【0028】

【表 1】

|                   | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ノボラック樹脂           | 100   | 100   | 100   | 100   | -     | -     | 100   | 100   | 100   |
| ベンジルエーテル型レゾール樹脂   | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -     | -     | -     |
| アンモニアレゾール樹脂       | -     | -     | -     | -     | -     | 100   | -     | -     | -     |
| ヘキサメチレンテトラミン      | 10    | 10    | 10    | 10    | -     | -     | 10    | 10    | 10    |
| ベーマイト (10nm×90nm) | 5.4   | 13.6  | 13.6  | 54.4  | 81.5  | 81.5  | -     | -     | -     |
| ベーマイト (1μm×2μm)   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 13.6  | -     |
| アルミナ (80μm)       | 362   | 352   | 352   | 296   | -     | 259   | 370   | 352   | -     |
| アルミナ (4μm)        | -     | -     | -     | -     | 259   | -     | -     | -     | -     |
| ガラス繊維             | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 239   |
| ステアリン酸            | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| 曲げ強度 (MPa)        | 158.8 | 150   | 149   | 127   | 134.1 | 133.5 | 64    | 73.3  | 144.8 |
| 曲げ弾性率 (GPa)       | 27.2  | 28.5  | 28.5  | 27.7  | 23.8  | 28.2  | 16.4  | 19.1  | 20.7  |
| 熱伝導率 (W/m・K)      | 0.51  | 0.52  | 0.54  | 0.52  | 0.48  | 0.55  | 0.58  | 0.59  | 0.23  |

【0029】

【発明の効果】

以上より、本発明のフェノール樹脂組成物は、特定の粒子径を有するベーマイトを配合することによって、従来のフェノール樹脂組成物と比べて機械的強度と熱伝導率が向上しており、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品用の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱伝導性と機械的強度に優れたフェノール樹脂組成物の提供。

【解決手段】 フェノール樹脂と平均粒子径（短径）が100 nm以下、好ましくは5～50 nmのペーナイトとを含有するフェノール樹脂組成物。これらの組成物において、さらにペーナイトのアスペクト比が1～100であるフェノール樹脂組成物。これらの組成物において、さらに充填材としてアルミナ系化合物を含有するフェノール樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 9 5 0 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 7 1 0 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社